

**Prior Art:****Publication No.: WO 2004/035646****International Search Report:****WO 00/63266 A**

The invention relates to a polymer which can be obtained in a multi-stage polymerisation process. In a first stage of said process, polymerisation is carried out in the aqueous phase of at least one ethylenically monofunctional compound, optionally with at least one ethylenically difunctional or multifunctional compound in the presence of a polyesterpolyol, polyurethane and/or a polyacrylate. The resulting product is subsequently reacted with a cross-linking agent. The invention also relates to the utilisation of said polymer.

**DE 3606513 A**

The invention relates to dispersions of crosslinked polymer micro-particles in aqueous media, which have been prepared: (1) (a) by dispersing a mixture of the components (A) and (B) in an aqueous medium, the component (A) being composed of one or more polyester-polyols containing at least 2 hydroxyl groups, and the component (B) being composed of one or more polyisocyanate compounds in which the isocyanate groups are at least partially in the masked form, and the components (A) and/or (B) having available a number of ionic groups, preferably carboxylate groups, sufficient to form a stable dispersion, and at least one part of the components (A) and/or (B) containing more than 2 hydroxyl or optionally masked isocyanate, respectively, groups per molecule and (2) (b) by subsequently heating the dispersion thus obtained to a temperature sufficiently high for the components (A) and (B) to react to form crosslinked polymer micro-particles.

**DE 19548030 A**

The invention relates to a method for coating textiles and/or leather with an aqueous dispersion comprising (A) a mixture of (i) a urethane-containing blocked NCO prepolymer having a number average molecular weight of 2000 to 10,000, a content of blocked isocyanate groups (calculated as NCO) of 0.5 to 5 wt. %, an ethoxy group content of 2 to 50 wt. %, an ionic group content of 5 to 30 meq per 100 g of the prepolymer, and (ii) a polyamine having (cyclo)aliphatically bonded primary and/or secondary amino groups, wherein the equivalent ratio of blocked NCO groups of component (i) to amino groups of component (ii) is 1:0.9 to 1:1.2, and (B) an aqueous phase.

**EP 0802244 A**

A process for the production of water-dilutable paint with improved gloss and flow, containing (a) a binder preferably consisting of at least one polyurethane (PU), polyester, epoxy or acrylated PU resin, microgel or polyacrylate resin (except for latices), or a mixture of two or more such binders, and (b) optionally at least one crosslinker, preferably amino resin(s) or blocked isocyanate(s). The process comprises adding (c) cyclodextrin (CD) to the paint. Also claimed is (i) water- dilutable paint for the production of coatings with improved gloss and

This Page Blank (uspto)



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 195 48 030 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**D 06 N 3/14**

C 14 C 9/00  
// C08G 18/10,18/80,  
18/32,18/34,18/38,  
18/42,18/48,18/52,  
18/56,18/44,18/60,  
18/65,18/62

⑯ Aktenzeichen: 195 48 030.9  
⑯ Anmeldetag: 21. 12. 95  
⑯ Offenlegungstag: 26. 6. 97

DE 195 48 030 A 1

⑯ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:  
König, Eberhard, Dipl.-Chem. Dr., 51375 Leverkusen,  
DE; Schütze, Detlef-Ingo, Dipl.-Chem. Dr., 51061  
Köln, DE; Pedain, Josef, Dipl.-Chem. Dr., 51061 Köln,  
DE

⑯ Verwendung wässriger Dispersionen nachvernetzbarer Beschichtungsmittel zur Textil- und  
Lederbeschichtung

⑯ Wässrige Dispersionen auf Basis von Ether- und ionische  
Gruppen enthaltender blockierter NCO-Präpolymerate ei-  
nerseits und Polyamin andererseits eignen sich hervorra-  
gend für die Textil- und Lederbeschichtung.

DE 195 48 030 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung wässriger Dispersionen auf Basis (i) Ethergruppen und ionische Gruppen enthaltender blockierter Isocyanatpräpolymerisate und (ii) Polyamin für die Textil- und Lederbeschichtung.

Für Textil- und Lederbeschichtungen auf Polyurethanbasis gibt es im Prinzip zwei Alternativen. Seit geraumer Zeit nutzt man Zweikomponentensysteme bestehend aus NCO-Präpolymerisaten und Vernetzer und erreicht damit hervorragende Werte für die Haftung – allerdings liegen die marktüblichen PU-Zweikomponenten-Textil- und Lederbeschichtungsmittel als Lösungen in organischen Lösungsmitteln vor. Da die Verarbeiter immer mehr wässrige Beschichtungsmittel verlangen, hat man natürlich auch wässrige Textil- und Lederbeschichtungsmittel konzipiert (vgl. z. B. DE-OS 42 36 569) – dies sind allerdings Einkomponentensysteme, die nach dem Applizieren einfach austrocknen. Eine chemische Bindung zum Substrat können diese Mittel nicht ausbilden.

Es bestand also ein Bedarf an Textil- und Lederbeschichtungsmitteln, welche die Vorteile beider Systeme in sich vereinigen, also auf organische Lösungsmittel weitgehend oder ganz verzichten können, bei Raumtemperatur lagerstabil sind und zu Beschichtungen mit hoher Haftung (vor allem: hoher Naßhaftung) und ausgezeichneter Wasserbeständigkeit führen.

Es wurde nun gefunden, daß Beschichtungsmittel der nachfolgend beschriebenen Zusammensetzung eine glückliche Kombination wünschenswerter Eigenschaften besitzen und sich daher für die Verwendung als Textil- und Lederbeschichtungsmittel hervorragend eignen.

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung wässriger Dispersionen enthaltend

## A)

A) (i) Urethangruppen aufweisendes blockiertes NCO-Präpolymerisat mit  
– einem als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewicht von 2000 bis 10000, vorzugsweise 3500 bis  
25 7000,  
– einem Gehalt blockierter Isocyanatgruppen (berechnet als NCO) von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1,0 bis  
2,0 Gew.-%, bezogen auf das Präpolymerisat A)ii),  
– einem Gehalt an Ethoxygruppen  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  von 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%,  
30 bezogen auf das Präpolymerisat A)ii),  
– einem Gehalt ionischer Gruppen von 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 meq (Milliäquivalenten) pro  
100 g des Präpolymerisates A)ii) (fest).

(ii) Polyamin mit (cyclo)aliphatisch gebundenen primären und/oder sekundären Aminogruppen,  
wobei das Äquivalentverhältnis blockierter NCO-Gruppen aus (i) zu Aminogruppen aus (ii) 1 : 0,9 bis 1 : 1,2  
beträgt, und

## B) wässrige Phase

zur Textil- und Lederbeschichtung.

Die blockierten NCO-Präpolymerisate A)ii) können durch Umsetzung von

- 1) organischen Polyisocyanaten und
- 2) NCO-reaktiven Verbindungen hergestellt werden,  
wobei diese Ausgangsverbindungen 1) und 2) nach Art und Menge so auszuwählen sind, daß die erhaltenen blockierten NCO-Präpolymerisate A)ii) die Ethoxygruppen, die ionischen Gruppen und die blockierten Isocyanatgruppen in den anspruchsgemäßen Mengen enthalten. Dies bedeutet, daß die NCO-reaktiven Verbindungen 2)
  - a) solche mit (potentiell) ionischen Gruppen,
  - b) solche mit Ethoxygruppen und
  - c) wieder abspaltbare Blockierungsmittel enthalten.

Die Gruppen a) bis c) können auch untereinander überlappen, weil beispielsweise Sulfonatgruppen-haltige Polyethylenglykole sowohl ionische Gruppen als auch Ethoxygruppen mitbringen und somit die Eigenschaften der Gruppen a) und b) in sich vereinigen und beispielsweise Alkalibisulfite sowohl ionische Gruppen mitbringen als auch blockierend wirken und somit die Eigenschaften der Gruppen a) und c) in sich vereinigen. Die nachfolgende Beschreibung der geeigneten Ausgangsmaterialien ist also vor diesem Hintergrund zu sehen.

Neben den Komponenten a) bis c) können die NCO-reaktiven Verbindungen 2) auch weitere, von a), b) und c) verschiedene, NCO-reaktive Verbindungen enthalten.

Bei den für die Ausgangskomponenten 1) und 2) angegebenen Molekulargewichten handelt es sich um die aus Endgruppengehalt und Funktionalität errechenbaren mittleren Molekulargewichte.

Als organische Polyisocyanate a) kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z. B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seiten 61 bis 70 und von W. Siefken in Liebigs Annalen der Chemie 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben sind.

Bevorzugte Polyisocyanate 1) sind Verbindungen der Formel  $\text{Q}(\text{NCO})_n$  mit einem mittleren Molekulargewicht unter 800, worin  $n$  eine Zahl von 2 bis 4,  $\text{Q}$  einen aliphatischen  $\text{C}_4-\text{C}_{12}$ -Kohlenwasserstoffrest, einen cycloaliphatischen  $\text{C}_6-\text{C}_{15}$ -Kohlenwasserstoffrest, einen araliphatischen  $\text{C}_7-\text{C}_{15}$ -Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff bedeuten.

Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 2-Methyl-pentamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (THDI), Dode-

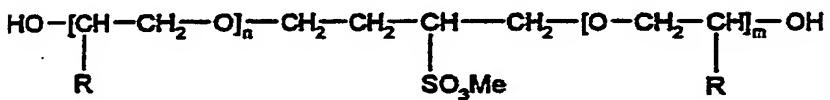
camethylenduisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat = IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (Desmodur W), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol bzw. Gemische dieser Isomeren, 4,4', 2,4'- oder 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. Gemische der Isomeren, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2), p-Xylylen-diisocyanat und  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- oder -p-xylylen-diisocyanat (TMxDI) sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische. Besonders bevorzugt sind MDI und Desmodur W.

Es ist selbstverständlich auch möglich, die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder auch an sich bekannte modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (mit) zu verwenden.

Ganz generell können als Einbaukomponenten 2a) für das Einbringen der ionischen Gruppen in die Polyurethane A) kationische und/oder anionische hydrophile difunktionelle Aufbaukomponenten verwendet werden, wie beispielsweise (potentiell) ionische Gruppen aufweisende Dihydroxylverbindungen, — diamine oder — diisocyanate. "Potentiell ionisch" werden die Produkte vor der Neutralisation der Säuregruppen bzw. vor der Protonierung der Aminogruppen genannt.

Ionische Gruppen für Präpolymerisate A) umfassen die Alkali- und Ammoniumcarboxylat- und -sulfonatgruppen sowie Ammoniumgruppen. Geeignete Einbaukomponenten 2a) für das Einbringen dieser Gruppen in die Präpolymerisate A) i) umfassen demzufolge z. B. Dihydroxycarbonsäuren, Diaminocarbonsäuren, Dihydroxysulfonsäuren sowie Diaminoalkylsulfonsäuren und ihre Salze, wie z. B. Dimethylolpropionsäure, Hydroxypivalinsäure, Ethylen diamin- $\beta$ -ethyl-sulfonsäure, Ethylen diamin-propyl- oder -butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylen diamin- $\beta$ ethylsulfonsäure, Lysin, 3,5-Diaminobenzoësäure und deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfit an Buten-2-diol-1,4. Besonders bevorzugte Komponenten 2a) sind die Anlagerungsprodukte von Diaminen, wie beispielsweise Ethylen diamin oder Isophorondiamin an Acrylsäure, wie sie z. B. in der DE-OS 20 34 479 beschrieben sind.

Zu den bevorzugten Einbaukomponenten 2a) für das Einbringen der ionischen Gruppen in die Präpolymerisation A) gehören insbesondere die Sulfonatgruppen aufweisenden aliphatischen Diole gemäß DE-OS 24 46 440 der Formel



## WORIN

R Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, m und n Zahlen von 1 bis 10 und

Me Ammonium oder das Kation eines Alkalimetalls bedeuten.

Beispiele für (potentiell) kationische Aufbaukomponenten 2a) sind tertiäre Aminogruppen aufweisende Diole, wie z. B. N-Methyl-diethanolamin bzw. deren Protonierungs- oder Alkylierungsprodukte.

Als Reaktionspartner für die Polyisocyanate 1) kommen vor allem Mono- und Polyhydroxylverbindungen in Frage, die pro Molekül 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3 Hydroxylgruppen aufweisen und ein (mittleres) Molekulargewicht von bis zu 10 000, vorzugsweise bis zu 3 000, aufweisen. Dabei kommen sowohl niedermolekulare Hydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 32 bis 349 als auch höhermolekulare Hydroxylverbindungen mit mittleren Molekulargewichten von mindestens 350, vorzugsweise von mindestens 1000, in Betracht, wie sie in den obengenannten Publikationen ausführlich beschrieben sind. 45

Höhermolekulare Hydroxylverbindungen umfassen die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Hydroxypolyester, Hydroxypolyether, Hydroxypolythioether, Hydroxypolyacetale, Hydroxypolycarbonate und/oder Hydroxypolyesteramide, vorzugsweise solche mit mittleren Molekulargewichten von 600 bis 4000, besonders bevorzugt solche mit mittleren Molekulargewichten von 800 bis 2500. Hydroxypolycarbonate, Hydroxypolyether und Hydroxypolyester sind besonders bevorzugt.

Die Ethylenoxidgruppen liegen vorzugsweise in Blöcken  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$  vor, wobei die Sequenzlänge  $n$  im allgemeinen 3 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 beträgt.

Für den Aufbau der NCO-Präpolymerate A)j) geeignete Komponenten 2b) zur Einführung der Ethylenoxid-einheiten umfassen Hydroxyhomopolyethylene und Hydroxy-Ethylenoxid-Mischpolyether (vorzugsweise Hydroxy-Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischether), vorzugsweise mit Blockverteilung, insbesondere Polyethercarbonate und Polyetherester auf Basis der obengenannten Hydroxyhomopolyethylene, Hydroxy-Ethylenoxid-Mischpolyether oder deren Mischungen mit anderen Polycarbonat- bzw. Polyester-bildenden Hydroxyverbindungen. Sofern als Komponenten 2b) zur Einführung der Ethylenoxideinheiten in das Präpolymerat A)j) Mischpolyether oder Polyethercarbonate bzw. Polyetherester auf Basis solcher Mischpolyether eingesetzt werden, so zählen vorzugsweise als "Ethylenoxideinheiten" lediglich die Einheiten, die die oben genannte Sequenzlänge aufweisen, während solche Ethylenoxidsequenzen, die eine Sequenzlänge oberhalb oder unterhalb dieser Grenzen besitzen, außer Betracht bleiben.

Die optimale Menge der Ethylenoxid-Einheiten im Präpolymerisat A)) hängt etwas von der Sequenzlänge ab und folgt der Regel, daß bei kurzer Sequenzlänge die Menge etwas höher sein darf und bei hoher Sequenzlänge die Menge etwas niedriger sein kann: Während bei einer Sequenzlänge von 2 der Gehalt des Präpolymerisats A)) an diesen Polyethylenoxideinheiten bis zu 50 Gew.-% betragen kann, ist es empfehlenswert, bei einer

Sequenzlänge über 20 den Gehalt des Präpolymerisats A)j) an diesen Polyethylenoxideinheiten auf 20 Gew.-% zu begrenzen.

Durch die Wahl von Polyethylenoxid-monoalkoholen einerseits oder Polyethylenoxidpolvoles andererseits hat man eine Lenkhilfe für den Grad der erreichbaren Wasserdampfdurchlässigkeit der Beschichtungen in der Hand: Wie beispielsweise in der DE-OS 42 36 569 beschrieben ist, erhält man Polyurethanbeschichtungen mit erhöhter Wasserdampfdurchlässigkeit, wenn in das Polyurethan ionische Gruppen und Polyethylenoxideinheiten bestimmter Sequenzlänge eingebaut werden, die aus eingebauten Polyetherpolyolen stammen (d. h. also: die in die Hauptkette des Polyurethans eingebaut werden). Dies lässt sich auch auf die NCO-Präpolymerisate A)j) übertragen.

Zur Unterstützung der dispergierenden Wirkung können auch monofunktionelle Polyethylenoxidalkohole (also ethoxylierte einwertige Alkohole oder ethoxylierte Phenole) in das Präpolymerisat A)j) eingebaut werden. Man kann, wenn man solche monofunktionelle Polyethylenoxidalkohole einbaut, auf einen Teil der ionischen Gruppen verzichten. Zur Wasserdampfdurchlässigkeit der Beschichtungen tragen diese monofunktionellen Einheiten jedoch kaum bei.

Ausgangskomponenten 2b) für die Präpolymerisate A)j), die die Polyethylenoxideinheiten liefern, umfassen also vor allem 2 oder 3 Hydroxylgruppen aufweisende Ethylenoxid-Polyether und Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolyether mit einem überwiegenden Gewichtsanteil an Ethylenoxideinheiten. Reine Ethylenoxid-Polyetheralkohole sind bevorzugt.

Die Verbindungen, die neben den Komponenten eingesetzt werden, welche die anspruchsgemäß definierten Ethylenoxideinheiten liefern, können aus den in der Polyurethanchemie üblichen Verbindungen, die mit Isocyanatgruppen zu reagieren vermögen, ausgewählt werden.

Im folgenden werden Polyhydroxylkomponenten beschrieben, die als Polyurethan-Aufbaukomponenten geeignet sind, aber nicht die anspruchsgemäßen Ethylenoxideinheiten enthalten.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonate sind durch Reaktion von Kohlesäurederivaten, z. B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, mit Diolen erhältlich. Als derartige Diole kommen z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4 und -1,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A in Frage. Vorzugsweise enthält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% Hexandiol, vorzugsweise Hexandiol-1,6, und/oder Hexandiol-Derivate, vorzugsweise solche, die neben endständigen OH-Gruppen Ether- oder Estergruppen aufweisen, z. B. Produkte, die durch Umsetzung von 1 Mol Hexandiol mit mindestens 1 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol Caprolacton gemäß DE-AS 17 70 245, oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhalten wurden. Die Herstellung solcher Derivate ist z. B. aus der DE-AS 15 70 540 bekannt. Auch die in der DE-OS 37 17 060 beschriebenen Polyether-Polycarbonatdiole können sehr gut eingesetzt werden.

Die Hydroxylpolycarbonate sollen im wesentlichen linear sein. Sie können jedoch gewünschtenfalls durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, leicht verzweigt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, 1,4,3,6-Dianhydrohexite.

Als Polyetherpolyole geeignet sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyether, wie z. B. die unter Verwendung von zweiwertigen Startermolekülen, wie Wasser, den obengenannten Diolen oder 2 NH-Bindungen aufweisenden Aminen hergestellten Additions- bzw. Mischadditionsverbindungen des Tetrahydrofuran, Styroloxids, Propylenoxids, der Butylenoxide oder des Epichlorhydrins, insbesondere des Propylenoxids.

Als Polyesterpolyole geeignet sind z. B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele hierfür seien genannt:

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthaläureanhydrid, Hexahydrophthaläureanhydrid, Tetrachlorphthaläureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthaläureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester.

Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propandiol-(1,2) und -(1,3), Butandiol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethylethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage.

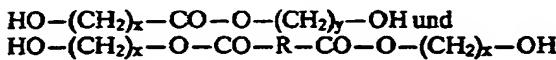
Besonders bevorzugt sind auch Mischungen der obengenannten Polyetherpolyole mit Polycarbonatpolyolen und/oder Polyesterpolyolen mit mittleren Molekulargewichten von 1000 bis 3000 aus Adipinsäure, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol.

Als weitere Aufbaukomponenten zur Herstellung der Präpolymerisate A)j) kommen insbesondere Kettenverlängerungen mit Molekulargewichten von 32 bis 299, die 1-4 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen aufweisen, in Betracht.

Niedermolekulare Polyhydroxyverbindungen ("Kettenverlängerungsmittel") umfassen dies verschiedenartig-

sten Diole, wie beispielsweise

a) Alkandiole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Dimethylpropandiol-1,3 und Hexandiol-1,6;  
 b) Etherdiole wie Diethylenglykol, Triethyleneglykol oder Hydrochinondihydroxyethylether;  
 c) Esterdiole der allgemeinen Formeln



in denen

R einen Alkylen- bzw. Arylenrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, C-Atomen,

x = 2 bis 6 und

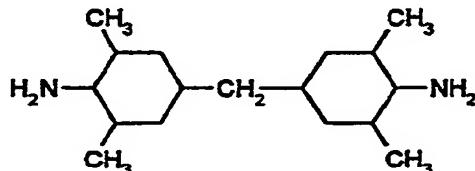
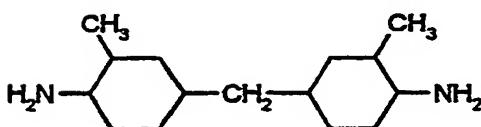
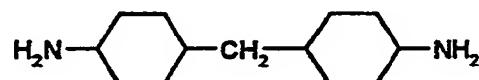
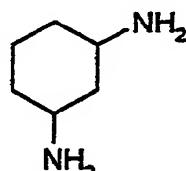
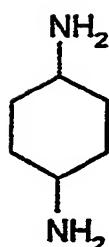
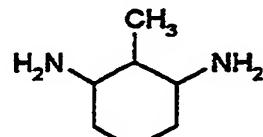
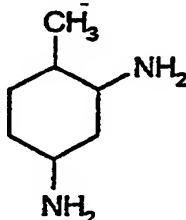
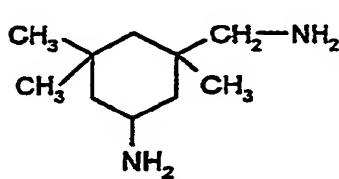
y = 3 bis 5

bedeuten,

z. B.  $\delta$ -Hydroxybutyl- $\epsilon$ -hydroxy-capronsäureester,  $\omega$ -Hydroxyhexyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäureester, Adipinsäure-( $\beta$ -hydroxyethyl)ester und Terephthalsäure-( $\beta$ -hydroxyethyl)ester.

Jedoch können als Kettenverlängerer auch Polyamine verwendet werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um aliphatische oder cycloaliphatische Diamine, obwohl gegebenenfalls auch tri- oder höherfunktionelle Polyamine zur Erzielung eines gewissen Verzweigungsgrades mitverwendet werden können. Beispiele geeigneter aliphatischer Polyamine sind Ethylen diamin, Propylen diamin-1,2 und -1,3, Tetramethylendiamin-1,4, Hexamethylendiamin-1,6, das Isomerengemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methyl-pentamethylendiamin und Bis-( $\beta$ -aminoethyl)-amin (Diethylenetriamin).

Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Polyamine sind:



Auch araliphatische Polyamine, wie z. B. 1,3- und 1,4-Xylylendiamin oder  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,3- und 1,4-xylylendiamin lassen sich als Kettenverlängerungsmittel für die Herstellung der Präpolymerate A(i) einsetzen.

Als Diamine im Sinne der Erfindung sind auch Hydrazin, Hydrazinhydrat und substituierte Hydrazine zu betrachten, wie z. B. Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren Homologe sowie Säuredihydrazide, z. B. Carbobodihydrazid, Oxalsäuredihydrazid, die Dihydrazide von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure,  $\beta$ -Methyladipinsäure, Sebacinsäure, Hydracrylsäure und Terephthalsäure, Semicarbazido-alkylenhydrazide, wie z. B.  $\beta$ -Semicarbazido-propionsäurehydrazid (DE-OS 17 70 591), Semicarbazido-alkylen carbazi-

nesten, wie z. B. 2-Semicarbazidoethyl-carbazinester (DE-OS 19 18 504) oder auch Amino-semicarbazid-Verbindungen, wie z. B.  $\beta$ -Aminoethyl-semicarbazido-carbonat (DE-OS 19 02 931).

Geeignete Blockierungsmittel 2c) sind insbesondere Verbindungen mit vorzugsweise einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe, die mit organischen Isocyanaten bei über 50°C, vorzugsweise zwischen 60 und 100°C, eine Additionsreaktion eingehen. Geeignete derartige Blockierungsmittel sind z. B. sekundäre oder tertiäre Alkohole, wie Isopropanol oder tert.-Butanol, C—H-acide Verbindungen, wie z. B. Malonsäuredialkylester, Acetylaceton, Acetessigsäurealkyl-ester, Oxime, wie z. B. Formaldoxim, Acetaldoxim, Methylethylketonoxim, Cyclohexanoxim, Acetophenonoxim, Benzophenonoxim oder Diethylglyoxim, Lactame, wie z. B.  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam, Phenole, wie Phenol,  $\alpha$ -Methylphenol, N-Alkylamide, wie z. B. N-Methyl-acetamid, Imide, wie Phthalimid, sekundäre Amine, wie z. B. Diisopropylamin, Imidazol, Pyrazol und 1,2,4-Triazol. Vorzugsweise werden erfahrungsgemäß Methylethylketoxim, E-Caprolactam und C—H-acide Verbindungen, wie z. B. Malonsäure-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkylester, insbesondere Malonsäurediethylester, Acetessigsäure-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkylester, insbesondere Acetessigsäureethylester, oder Acetylaceton eingesetzt.

Bei der Herstellung der Präpolymerisate A)j) werden die höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen 2b) im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 70, vorzugsweise von 55 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangskomponenten betreffend A)j) eingesetzt. Das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente 1) zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der Komponenten 2) (ohne Einbeziehung der (potentiell) ionischen Gruppen und ohne Blockierungsmittel) liegt im allgemeinen bei 1,5 : 1 bis 3 : 1. Die Menge des Blockierungsmittels 2c) wird im allgemeinen so bemessen, daß etwa 50%, d. h. die Hälfte der nach der Präpolymerisierung vorliegenden NCO-Gruppen damit umgesetzt werden und der verbleibende Rest einer Kettenverlängerung unterworfen wird.

Die Verbindungen A)j) sind wenigstens teilweise z. B. aus WO 93/24 550 bekannt.

Bei der Komponente A)j) handelt es sich um (cyclo)aliphatische Polyamine mit insgesamt mindestens zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen des Molekulargewichtsbereiches 60 bis 400, vorzugsweise 100 bis 250. Beispielhaft genannt seien Ethylen-diamin, Hexamethylendiamin, Diethylentriamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethylcyclohexylamin (IPDA) und beliebige Gemische derartiger Polyamine. Bevorzugt sind 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und 4,4'-Diamino-3,3'-dimethylidicyclohexylmethan. Als vernetzende Polyamine A)j) eignen sich auch sehr gut die oben als Komponente 2a) genannten Anlagerungsprodukte von Diaminen an Acrylsäure, wie sie aus der DE-OS 20 34 479 bekannt sind.

Die Polyamine A)j) werden bei der Herstellung der erfahrungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen in solchen Mengen eingesetzt, daß das Molverhältnis von blockierten Isocyanatgruppen der Komponente A)j) zu primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente A)j) bei 1 : 0,9 bis 1 : 1,2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt.

Die wäßrige Phase B) besteht zum größten Teil aus Wasser, kann aber auch organische Hilfslösungsmittel enthalten. Bevorzugte organische Hilfslösungsmittel umfassen beispielsweise Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ketone wie Methylethylketon, Diacetonalkohol, Cyclohexanon, Ether wie Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- und -butylether und die entsprechenden Ether des Diethylen-glykols, Propylenglykolmonomethyl- und -butylether, Ester wie Propylenglykoldiacetat und Dipropylenglykoldimethyletheracetat. Die Menge der organischen Hilfslösungsmittel beträgt vorzugsweise bis zu 20, insbesondere bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf wäßrige Phase B. Besonders bevorzugte erfahrungsgemäß zu verwendende Dispersionen sind frei von organischen Hilfslösungsmitteln.

Der Gehalt an wäßriger Phase der erfahrungsgemäß zu verwendenden Dispersionen kann 10 bis 70, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-%, bezogen auf fertige Dispersion betragen.

Das nach der Herstellung als Schmelze oder als Lösung vorliegende Präpolymerisat A)j) kann dann durch Vermischen mit Wasser und gegebenenfalls anschließendem Abdestillieren des Hilfslösungsmittels in eine wäßrige Dispersion überführt werden.

Grundsätzlich können die Präpolymerisate A)j) nach beliebigen Verfahren in wäßrige Dispersionen überführt werden. Zu erwähnen wären hier als Beispiele die Dispergierung ohne Verwendung von Lösern, z. B. durch Vermischung der Präpolymerisatschmelze mit Wasser in Geräten, die hohe Scherfälle erzeugen können, sowie die Verwendung von sehr geringen Mengen organischer Lösungsmittel zur Plastifizierung bei der Verarbeitung in den gleichen Geräten, weiterhin die Zuhilfenahme nicht mechanischer Dispergiermittel, wie Schallwellen extrem hoher Frequenz. Es können jedoch auch einfache Mischer, z. B. Rührkessel oder sogenannte Durchlaufmischer Verwendung finden, da die Präpolymerisate A)j) selbstdispersierbar sind. Bevorzugt ist das sogenannte "Aceton-Verfahren".

Die Herstellung der erfahrungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen kann beispielsweise so erfolgen, daß man die Ausgangspolyisocyanate 1) im Sinne einer Eintopfreaktion mit NCO-reaktiven Verbindungen einschließlich der Komponenten 2a) und gegebenenfalls 2b) bei 60 bis 110°C zur Reaktion bringt, bis der berechnete NCO-Wert des Reaktionsgemisches, im allgemeinen ein Wert zwischen 2,5 und 4,5 Gew.-% erreicht ist. Danach wird mit einem gegenüber Isocyanatgruppen inerten und mit Wasser mischbaren Lösemittel, z. B. Aceton, verdünnt. In dieser verdünnten Lösung des NCO-Präpolymerisates wird ein Teil der NCO-Gruppen, z. B. die Hälfte, mit einem Blockierungsmittel 2c) bei ca. 60°C umgesetzt. Der restliche Teil der NCO-Gruppen wird mit einem Kettenverlängerer, der gleichzeitig eine ionische Gruppe enthalten kann, abreagiert. Wenn diese Reaktionsmischung keine freien NCO-Gruppen mehr aufweist, wird Komponente A)j) hinzugemischt. Anschließend wird mit Wasser dispergiert. Nach dem destillativen Entfernen des Lösemittels erhält man die erfahrungsgemäß zu verwendenden Dispersionen.

Den erfahrungsgemäß zu verwendenden Dispersionen können die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel der Leder- und Textilbeschichtungstechnologie, wie beispielsweise Pigmente, Verlaufsmittel, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Füllstoffe oder Thixotropiermittel zugemischt werden. Es entstehen gebrauchsfertige wäßrige Beschichtungen.

tungsmittel, die bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt lagerfähig sind und bei relativ niedrigen Temperaturen von 120 bis 150°C innerhalb von 2 bis 3 Minuten zu Beschichtungen mit sehr guten Trockenhaftfestigkeiten und insbesondere mit sehr guten NaB-Haftfestigkeiten aushärten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen werden besonders bevorzugt zur Herstellung von Haftstrichen eingesetzt. Hier können sie ihre Wirkung durch den 2-stufigen Aushärtungsprozeß voll entfalten. Nach der ersten physikalischen Trocknung bei ca. 100°C verbleibt ein klebriger, den Deckstrich gut benetzender Film. Nach Kontakt mit dem Substrat und kurzzeitiger Erwärmung auf 130 bis 150°C tritt die chemische Vernetzung, also Deblockierung der blockierten NCO-Gruppen und die Reaktion der Komponente A)ii) ein. Auf diese Weise entsteht ein Verbund, wie er mit wäßrigen Bindemitteln gemäß dem Stand der Technik bisher nicht möglich war.

Zur Modifizierung bestimmter Eigenschaften der erfindungsgemäß herstellbaren Beschichtungen, wie Griff, Oberflächenglätte, können oligomere Polysiloxan-Segmente enthaltende Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen mit Molekulargewichten von 300 bis 6000, vorzugsweise von 500 bis 1500, eingesetzt werden. Bevorzugt werden difunktionelle Polysiloxane mit organofunktionellen Endgruppen eingesetzt. Diese Verbindungen weisen Struktureinheiten der Formel  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R})_2-$  auf, wobei R für einen  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkyl- oder einen Phenylrest, vorzugsweise für einen Methylrest steht.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen sind stabil, lager- und versandfähig und können zu beliebig späterem Zeitpunkt verarbeitet werden. Je nach der gewählten chemischen Zusammensetzung und dem Gehalt an Urethangruppen erhält man Beschichtungen mit unterschiedlichen Eigenschaften. So können weiche klebrige Schichten, thermoplastische und gummielastische Produkte der verschiedensten Härtegrade, aber auch weiche Deckstriche (vergl. Beispiel 2), erhalten werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen sind zur Beschichtung bzw. zum Überziehen und zum Imprägnieren von gewebten und nichtgewebten Textilien und von Leder geeignet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen werden in der Regel ohne weitere Zusätze auf das Substrat aufgebracht. Dies kann durch direktes Streichen auf das Substrat mit Hilfe von Rakelmessern, Walzen oder Drahtrakeln erfolgen.

In der Regel werden mehrere Striche hintereinander, bevorzugt jedoch zwei, aufgebracht, so daß die Gesamtdicke der Beschichtung aus Grund- und Deckstrich(en) 10 bis 100 µm, bevorzugt 20 bis 60 µm, beträgt. Als Grundstrich kann auch eine zu einer mikroporösen Schicht auftrocknende Paste verwendet werden, wie es in DE-OS 20 20 153 beschrieben ist. Der anschließend aufgebrachte Deckstrich schützt den gesamten Verbund gegen mechanische Beanspruchung und Abrieb.

Das Aufbringen des Beschichtungsverbundes aus Grund- und Deckstrich ist aber auch nach dem sogenannten Umkehrverfahren möglich. Hierbei wird zunächst der Deckstrich auf einen Trennträger aufgetragen und getrocknet. Nach dem Auftragen eines zweiten Grund- oder Haftstriches wird das Substrat in die noch feuchte Schicht leicht eingedrückt. Nach dem Trocknen entsteht ein fester Verbund aus Beschichtung und Substrat, der vom Trennträger gelöst wird und in seinem Aufbau weitgehend dem der vorher beschriebenen Direktbeschichtung entspricht.

Einen besonderen Vorteil bietet die Erfindung, wenn die erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen für den Haftstrich und als Substrat ein PU-Koagulatbeschichtetes Textil oder Leder eingesetzt werden.

Die Prozentangaben der nachfolgenden Beispiele beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## Beispiele

## Beispiel 1

## Wässrige Bindemittel-Dispersion für einen Haftanstrich

## Ansatz

500,0 g (0,5 Val)	eines Polypropylenglykols mit der OH-Zahl 56
500,0 g (0,5 Val)	eines Polyetherpolyols der OH-Zahl 56, hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan
500,0 g (0,5 Val)	eines Polycarbonates der OH-Zahl 56, basierend auf 1,6-Dihydroxyhexan
247,5 g (0,11 Val)	eines einwertigen Polyetherpolyols der OH-Zahl 25 ("Dispergator"), hergestellt durch Ethoxylierung von n-Butanol
382,5 g (3,06 Val)	4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI)
60,9 g (0,7 Val)	Butanonoxim
134,7 g (0,7 Val)	Kettenverlängerer (40%ige wässrige Lösung eines Addukts aus 1 Mol Acrylsäure und 1 Mol Ethylen diamin, neutralisiert mit 1 Mol NaOH)
73,5 g (0,7 Val)	4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan
2550,0 g	Wasser
4949,1 g	Dispersion
2318,3 g	berechneter Festkörperanteil
	Der Gehalt dieses NCO-Präpolymerisates an
	- blockierten NCO-Gruppen beträgt 1,25 %,
	- Polyethylenoxid-Einheiten beträgt ca. 10,0 %,
	- Carboxylat-Gruppen beträgt 15 Milliäquivalente pro 100 g.

## Durchführung

Die Gesamtmenge an MDI wird vorgelegt, die wasserfreien Polyole und der "Dispergator" werden unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C erwärmt. Nach ca. 5 Stunden Umsetzungsdauer bei 80°C wird ein NCO-Gehalt von 2,7% gemessen (berechnet 2,8%). Man läßt auf ca. 60°C abkühlen, verdünnt mit 2500 g Aceton und röhrt die Butanonoxim-Menge ein. Nach 30-minütiger Umsetzung bei ca. 55°C beträgt der NCO-Gehalt der Lösung 0,63% (berechnet 0,67%). Hierzu wird jetzt die Kettenverlängerer-Lösung, verdünnt mit ca. 500 g Wasser, tropfenweise hinzugegeben. Man erhält eine trübe acetonische Lösung, in der nach 20-minütiger Nachrührzeit bei ca. 40°C kein NCO-Gehalt mehr nachweisbar (IR-Spektrum) ist. Man röhrt den Diamin-Vernetzer ein und dispergiert innerhalb von 15 Minuten mit dem verbleibenden Wasseranteil. Nach dem Abdestillieren des Acetons (40 bis 50°C, 250 bis 10 mbar, ca. 3 Stunden) erhält man eine milchig blaue Dispersion mit einer Viskosität bei 23°C von ca. 500 mPas. Der berechnete Festkörpergehalt beträgt 47%.

## Eigenschaften

100 g der obigen Dispersion werden mit 0,3 g <sup>®</sup>Walucel MT 6000 PV (Verdicker auf Cellulosebasis) in eine streichfähige thixotrope Beschichtungsmasse für einen Klebstrich verwandelt.

Auf Trennpapier wird zuerst die Deckstrichpaste (lösemittelhaltig) und danach die erfundungsgemäße Klebstrichmasse (Trockenauflage ca. 15 g pro m<sup>2</sup>) aufgerakelt und bei 100°C vorgetrocknet. Danach wird das Substrat, ein PU-Koagulat-beschichtetes Textil, bei Raumtemperatur daraufgelegt und angedrückt. Der Beschichtungsaufbau wird jetzt ohne Druck bei ca. 160°C (Substrat-Temperatur) in 2 Minuten ausgehärtet. Derartige beschichtete Koagulat-Kunstleder erfüllen den Bally-Flexometertest ohne Beschädigung (150.000 Knickungen trocken, 100.000 naß).

5

10

## Beispiel 2

## Wässrige Bindemittel-Dispersion für einen Deckstrich

15

## Ansatz

150,0 g (0,15 Val)	eines Polycarbonates der OH-Zahl 56, basierend auf 1,6-Dihydroxyhexan	20
60,0 g (0,06 Val)	eines Polypropylenglykols der OH-Zahl 56	
70,0 g (0,07 Val)	eines Polyetherpolyols der OH-Zahl 56, hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan	25
49,5 g (0,022 Val)	eines einwertigen Polyetherpolyols der OH-Zahl 25 ("Dispergator"), hergestellt durch Ethoxylierung von n-Butanol	30
84,4 g (0,644 Val)	4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan	35
14,1 g (0,14 Val)	Diisopropylamin	
30,7 g (0,16 Val)	Kettenverlängerer aus Beispiel 1	40
16,6 g (0,14 Val)	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexylamin	
710,0 g	Wasser	45
1185,3 g	Dispersion	
456,88 g	berechneter Festkörperanteil	50
	Der Gehalt dieses NCO-Präpolymerisates an	
	- blockierten NCO-Gruppen beträgt 1,33 %,	
	- Polyethylenoxid-Einheiten beträgt ca. 11,2 %,	
	- Carboxylat-Gruppen beträgt 16,8 Milliäquivalente pro 100 g.	55
		60

## Durchführung

Die wasserfreien Polyole sowie der "Dispergator" und das Diisocyanat werden in einer Eintopfreaktion bei 100°C in ca. 4,5 Stunden bis zu einem NCO-Gehalt von 3,0% (berechnet sind 3,1%) umgesetzt. Anschließend wird mit 500 g Aceton verdünnt. Bei 40°C wird die acetonische Lösung des NCO-Präpolymerisates mit Diisopropylamin blockiert (15 Minuten), anschließend wird Dimethylolepropionsäure, verdünnt mit ca. 50 g Wasser, eingetropft. Wenn die Kontrollmessung nach einer Umsetzung von ca. 30 Minuten bei 35 bis 40°C keinen NCO-Gehalt mehr anzeigt (IR-Spektrum), wird der Diamin-Vernetzer eingerührt. Danach wird mit der restlichen Was-

65

sermenge dispergiert. Nach dem Abdestillieren des Acetons (ca. 3 Stunden, 250 → 10 mbar, 40 bis 50°C) erhält man eine Dispersion mit einer Viskosität bei 23°C von ca. 2300 mPas. Der berechnete Festkörpergehalt beträgt 40%.

5 Eigenschaften

Von obiger Dispersion wird ein Film hergestellt (Aushärtung 2 Minuten 150°C), Flächengewicht 91 g/m<sup>2</sup>.  
Folgende mechanische Eigenschaften werden gemessen:  
Modul 100% = 3,3 MPa

10 20 0 6 15	Zugfestigkeit/Dehnung (DIN 53504)
<b>trocken</b>	<b>24,6 MPa/690%</b>
<b>naß (24 h Wasserlagerung)</b>	<b>16,9 MPa/820%</b>

Dies sind außerordentlich gute Werte für einen weichen Deckstrich.

### Beispiel 3

20 Wässrige Beschichtungsmittel-Dispersion für einen wasserdampfdurchlässigen Haftstrich

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## Ansatz

100,0 g (0,1 Val)	eines Polyetherpolyols der OH-Zahl 56, hergestellt durch Propoxylierung (50 %) und Ethoxylierung (50 %) von Propylenglykol	5
100,0 g (0,1 Val)	eines Polyetherpolyols der OH-Zahl 56, hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan	10
100,0 g (0,1 Val)	eines Polycarbonates der OH-Zahl 56, basierend auf 1,6-Dihydroxyhexan	15
49,5 g (0,022 Val)	eines einwertigen Polyetherpolyols der OH-Zahl 25 ("Dispergator"), hergestellt durch Ethoxylierung von n-Butanol	20
76,5 g (0,612 Val)	4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan	25
12,1 g (0,14 Val)	Butanonoxim	
26,8 g (0,14 Val)	Kettenverlängerer aus Beispiel 1	
35,0 g (0,14 Val)	des Additionsproduktes von 1 Mol 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und 0,4 Mol Acrylsäure, neutralisiert mit 0,4 Mol NaOH, gelöst zu 56,56 % in Isopropanol/Wasser. Das NH/NH <sub>2</sub> -Äquivalent dieser Lösung beträgt 250 g	30
825,0 g (35%ig)	Wasser	40
1324,9 g	Dispersion	
468,6 g	berechneter Festkörperanteil	45

## Der Gehalt dieses NCO-Präpolymerisates an

- blockierten NCO-Gruppen beträgt 1,3 %,
- Polyethylenoxid-Einheiten beträgt ca. 22,1 %,
- Carboxylat-Gruppen beträgt 15 Milliäquivalente pro 100 g.

Das für die Vernetzung von Komponente A)ii) dienende Diamin A)ii) besitzt in obigem Falle selbst Carboxylat-Gruppen, um die Wasserdampf-Durchlässigkeit der resultierenden Beschichtung zu erhöhen.

## Durchführung

Die wasserfreien Polyole inklusive des "Dispergators" werden zusammen mit MDI 5 Stunden bei 80°C umgesetzt, bis ein NCO-Gehalt von 2,7% (berechnet sind 2,8%) erreicht ist. Danach wird mit 500 g Aceton verdünnt und 30 Minuten bei 30°C mit Butanonoxim umgesetzt und ein NCO-Gehalt von 0,61% gemessen

(berechnet sind 0,67%). Anschließend wird der Kettenverlängerer, verdünnt mit 50 ml Wasser hinzugeropft. Nach einer Umsetzungsdauer von 30 Minuten bei ca. 30°C enthält die acetonische Lösung keine NCO-Gruppen mehr. Man röhrt den Diamin-Vernetzer ein, dispergiert mit Wasser, zieht das Aceton unter verminderem Druck bei 40 bis 50°C ab und erhält eine milchig trübe Dispersion mit einer Viskosität bei 23°C von ca. 1600 mPas. Der berechnete Festkörpergehalt beträgt 35%.

### Eigenschaften

100 g der Dispersion werden mit 3 g Polyacrylsäure-Verdicker zu einer streichfähigen Paste verdickt. Auf 10 Trennpapier wird ein Film durch Trocknung bei 50 bis 80°C und anschließender Kondensierung bei 150°C (5 Minuten) hergestellt; Flächengewicht: 95 g/m<sup>2</sup>.  
Folgende mechanische Eigenschaften wurden gemessen:  
Modul 100% = 1,2 MPa

### Zugfestigkeit/Dehnung

trocken	9,7 MPa/610%
naß (24 Stunden Wasserlagerung)	4,9 MPa/550%
Hydrolyse 14d/70°C/95% r.Lf.	9,0 MPa/580%

20 Ein Film mit einer Filmstärke von 45 g/m<sup>2</sup> besitzt eine Wasserdampfdurchlässigkeit von 20.800 g/m<sup>2</sup>. (Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird gemessen nach den Maßgaben, wie sie in der Druckschrift DS 2109 TM1 der British Textile Technology Group, Manchester, England niedergelegt sind.)

### Patentansprüche

#### 1. Verwendung wässriger Dispersionen enthaltend

##### A)

(i) Urethangruppen aufweisendes blockiertes NCO-Präpolymerisat mit  
– einem als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewicht von 2000 bis 10000,  
– einem Gehalt blockierter Isocyanatgruppen (berechnet als NCO) von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Präpolymerisat A)),  
– einem Gehalt an Ethoxygruppen –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O – von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Präpolymerisat A)),  
– einem Gehalt ionischer Gruppen von 5 bis 30 meq (Milliäquivalenten) pro 100 g des Präpolymerisates A)) (fest).  
(ii) Polyamin mit (cyclo)aliphatisch gebundenen primären und/oder sekundären Aminogruppen, wobei das Äquivalentverhältnis blockierter NCO-Gruppen aus (i) zu Aminogruppen aus (ii) 1 : 0,9 bis 1 : 1,2 beträgt, und

##### B) wässrige Phase

zur Textil- und Lederbeschichtung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wonach das NCO-Präpolymerisat ein als Zahlenmittel bestimmtes Molekulargewicht von 3500 bis 7000 besitzt.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wonach das NCO-Präpolymerisat einen Gehalt an Ethoxygruppen von 5 bis 25 Gew.-% besitzt.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wonach das NCO-Präpolymerisat einen Gehalt ionischer Gruppen von 10 bis 20 meq pro 100 g Präpolymerisat besitzt.

5. Verwendung nach Anspruch 1, wonach die Beschichtung nach dem Umkehrverfahren erfolgt.

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

*This Page Blank (uspto)*